Ueber die Einwirkung von Ammoniak, Aminen und Amidophenolen auf Benzochinon.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät zu Freiburg

vorgelegt von

August Hebebrand
aus Marburg.

Freiburg.
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0074

Seit der Entdeckung des Chinonamids durch Woskresenski[1]) und des Chinondianilids durch A. W. Hofmann[2]) ist die interessante Gruppe der Chinonamine eingehender Untersuchungen durch eine Anzahl Forscher gewürdigt worden. Besonders waren es die Verbindungen der gechlorten Chinone mit Aminen, welchen sich das Interesse zuwandte, da deren Bildung und Reactionen die Structur der zu der Gruppe der Chinonamine gehörenden Körper am besten erkennen liessen.

Ueber diesen Untersuchungen wurden die Körper, welche durch Vereinigung von Ammoniak und Aminen mit den einfachen Chinonen entstehen, ziemlich vernachlässigt, besonders wol deshalb, weil die Eigenschaften derselben nicht zur nähern Untersuchung einluden. Dies gilt ganz besonders von dem Chinonamid Woskresensky's, welches seit seiner Entdeckung vor 50 Jahren nicht weiter untersucht worden ist, sondern in den neuesten Lehr- und Handbüchern noch mit den Eigenschaften und der Formel, welche ihm Woskresensky beigelegt hat, aufgeführt wird.

Auf Anregung des Herrn Professor Zincke habe ich die Arbeit Woskresensky's wiederholt und ferner die Einwirkung von Anilin, substituirten Anilinen und Amidophenolen auf Benzochinon aufgenommen.

---

1) Journal f. pr. Chemie 34, p. 251.
2) Jahresbericht f. 1863, p. 415, 422.

Die Hoffnung, aus den erhaltenen Chinonaminen auf die eine oder andere Art Oxychinone zu erhalten und von diesen zu höher hydroxylirten Derivaten des Benzols zu gelangen, hat sich bis jetzt noch nicht verwirklicht. Ebenso scheiterten die Versuche, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Chinondianilid eine dem Nitroso β-Naphtochinonanilid entsprechende Verbindung darzustellen.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Benzochinon führte zu zwei verschiedenen Körpern, welchen eine complicirte Zusammensetzung zukommen dürfte, obwohl die Analysen zu einfachen Formeln führte. Glatt verläuft die Einwirkung von Anilin und substituirten Anilinen auf Chinon. Die erhaltenen Körper zeigten Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, indem je 2 Wasserstoffatome im Chinonkern durch zwei Anilinreste oder substituirte Anilinreste ersetzt werden.

Auch p-Amidophenol bildet ein solches Substitutionsproduct, während o-Amidophenol zu einem basischen Körper oxydirt wird, für welchen es noch zweifelhaft ist, ob ihm die Formel

$$C_{12}H_8N_2O_2,$$

oder

$$(C_{12}H_9N_2O_2)_2$$

zukommt.

Die Einwirkung des Anilins und der Nitroaniline auf Chinon führte dann noch zu Nebenproducten, deren Untersuchung etwas weiter ausgedehnt wurde, wobei leicht verständliche, einfache Molekularverbindungen des Hydrochinons und Toluhydrochinons mit Anilin und Homologen desselben, und des Chinons mit den Nitroanilinen erhalten wurden.

Die bei meinen Untersuchungen erhaltenen Resultate sind in nachstehender Reihenfolge in diesen Blättern beschrieben.*)

I. Einwirkung von Ammoniak auf Chinon.
II. Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Chinon.
III. Einwirkung von Anilin und Toluidin auf Hydrochinon.
IV. Einwirkung der Nitroaniline auf Chinon.
V. Einwirkung von Ortho- und Paraamidophenol auf Chinon.

I. Einwirkung von Ammoniak auf Chinon.

Es wurde zuerst die Einwirkung von trocknem Ammoniak auf festes Chinon untersucht.

Nach Woskresensky[1]), dem Entdecker des Chinons, wird beim Leiten von trocknem Ammoniak über Chinon unter Wasseraustritt eine »schön smaragdgrüne, krystallinische Substanz« erhalten, welche in Wasser löslich und nach der Formel $C_{25}H_{24}O_6N_4$ zusammengesetzt sein soll, wobei Woskresensky das Chinon gleich $C_{25}H_{16}O_8$ setzt. Die erstere Formel würde

---

*) Das Benzochinon wurde dargestellt nach Vorschrift von Nietzki (Berl. Ber. 1877, p. 1934, 2005) durch Oxydation von Anilin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Es ist vortheilhafter statt 30 Theilen Wasser, wie es diese Vorschrift angibt, 50 Theile auf 1 Theil Anilin anzuwenden und nach beendeter Oxydation das Chinon aus der filtrirten Flüssigkeit schnell mit Aether auszuziehen. Die Aetherschichten setzen sich dann scharf von der wässrigen Flüssigkeit ab, und es wird ein reines Chinon erzielt, welches zu den meisten Reactionen direct verwandt werden konnte. Für besondere Zwecke wurde es durch Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Krystallisation aus Alkohol weiter gereinigt. Die Ausbeute schwankte zwischen 65 und 70 pCt. des angewandten Anilins.

1) Journal f. pr. Chemie 34, p. 251.

nach der heutigen Auffassung einem Körper der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{matrix}$ zukommen, dessen Bildung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$C_6H_4O_2 + NH_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{matrix} + H_2O$$

In einer grössern Arbeit über die Chinongruppe stellte dann Hesse[1]) die Formel

$$C_{36}H_{15}NO_{12} \quad (\text{Chinon} = C_{12}H_4O_4)$$

für den Woskresensky'schen Körper auf, indem er bei der Einwirkung des Ammoniaks keine Wasserabspaltung annahm, sondern das von Woskresensky beobachtete Wasser für aus einer Verunreinigung des Chinons hervorgegangen ansah. Er stützte seine Ansicht durch die Analysen Woskresensky's, führte aber ebenso wenig eine Stickstoffbestimmung der Substanz aus wie dieser. Das Fehlen der Stickstoffbestimmung liess Kekulé[2]) an der Richtigkeit der aufgestellten Formeln zweifeln und die Ansicht aussprechen, dass Woskresensky ein Gemenge von Chinonamid und Chinhydron unter Händen gehabt habe, falls die Einwirkung des Ammoniaks auf Chinon ähnlich der des Anilins ohne Wasserabspaltung verlaufe.

Meine Versuche haben die Ansicht Kekulé's bestätigt, jedoch ist die Einwirkung des Ammoniaks nicht mit der des Anilins zu vergleichen.

Zur Ausführung der Versuche wurde reines, trocknes Chinon in eine weite, zweischenklig ausgezogene Glasröhre gegeben und trocknes Ammoniak darüber geleitet. Die Vorlage wurde anfangs gekühlt, bei späteren Operationen aber nicht; die Resultate waren dieselben. Die Einwirkung des Ammoniaks ist sehr energisch. Unter bedeutender Temperaturerhöhung schmilzt die ganze Masse, und kleine Tröpfchen des geschmolzenen Chinons

1) Annalen 114, p. 330.

2) Lehrbuch der org. Ch. 3, 106.

oder der Zersetzungsproducte desselben setzen sich an den Wandungen der Röhre fest. Woskresensky hat wahrscheinlich diese Tröpfchen für durch die Reaction entstehendes Wasser gehalten. Nach der Reaction erstarrt die Masse sehr schnell, so dass sie nur schwierig von den Gefässwänden zu lösen ist. Sie stellt zerrieben ein grünlich schwarzes, krystallinisches Pulver dar, welches in Aether, kaltem Alkohol, Wasser theilweise, in kochendem Alkohol und Eisessig gänzlich löslich ist. Der in Aether und kaltem Alkohol lösliche Theil des Reactionsproduktes erwies sich nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als Chinon, Chinhydron oder Hydrochinon, je nach Dauer der Einwirkung des Ammoniaks. Der in Aether unlösliche Theil stellt ein rein schwarzes, krystallinisches Pulver dar, welches zur weitern Reinigung, da es sich nicht umkrystallisiren lässt, mit wenig Alkohol ausgekocht wurde. Die Substanz schmilzt noch nicht bei 280° und ist durch ausserordentlich schwere Verbrennlichkeit ausgezeichnet, weshalb nur die Verbrennungen mit gepulvertem Kupferoxyd im Sauerstoffstrom übereinstimmende Resultate gaben.

I. 0,3629 g. Substanz gaben 0,8389 g. Kohlensäure und 0,1356 g. Wasser,
II. 0,1746 - - - 0,4062 - - - 0,0649 - -
III. 0,1912 - - - 9,4 cbcm Stickstoff bei 11° C und 762 mm Barometerstand,
IV. 0,1937 g. Substanz gaben 9,5 cbcm Stickstoff bei 10° C und 763 mm Barometerstand,
V. 0,1483 g. Substanz gaben 7,2 cbcm Stickstoff bei 9° C und 761 mm Barometerstand.

Wenn die schwerlösliche, schwer schmelzbare Substanz als eine einheitliche angesehen werden darf, lässt sich am besten die Formel $C_{12}H_9NO_4$ für dieselbe aufstellen.

	Berechnet:	Gefunden:				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	62,33	63,04	63,44	—	—	—
H	3,90	4,15	4,13	—	—	—
N	6,06	—	—	5,89	5,87	5,85

Woskresensky fand als Mittel von zwei Analysen

C 63,11, H 4,83.

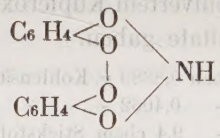
Den Stickstoff berechnete er zu 11,87 %.

Da ich nur die Hälfte dieses berechneten Stickstoffs gefunden habe, so ist die Woskresensky'sche Formel falsch, und es verbinden sich nicht 1 Molekel Chinon und 1 Molekel Ammoniak unter Wasserabspaltung, sondern es treten 2 Molekel Chinon mit 1 Molekel Ammoniak in Reaction unter Abspaltung von Wasserstoff, welcher überschüssiges Chinon in Hydrochinon überführt.

$$3\ C_6H_4O_2 + NH_3 = C_{12}H_9NO_4 + C_6H_4(OH)_2$$

Der für die angegebene Formel etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt kann durch eine stickstofffreie Verunreinigung hervorgerufen sein, welche sich durch Kochen mit Alkohol nur schwer entfernen lässt.

Der Körper $C_{12}H_9NO_4$ wäre dann als ein Dichinonimid zu betrachten, dem folgende Structurformel zukommen könnte:



Beim Kochen mit Natronlauge wird der Körper zerlegt unter Abspaltung von Ammoniak, auf Säurezusatz fallen aus der alkalischen Lösung schwarze, humusartige Körper aus.

Zugleich mit der Einwirkung des Ammoniaks auf festes Chinon wurde dieselbe auf Chinonlösungen untersucht und ein von dem Dichinonimid sehr verschiedener Körper — wenigstens der Zusammensetzung nach — erhalten. Ueber diesen Gegenstand liegt nur eine kurze Notiz von Schultz und v. Knapp[1]) vor, welche durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chinon, unter heftiger Reaction, einen kaffeebraunen Körper erhielten, den sie nicht weiter untersuchten. Ich verfuhr in etwas anderer Weise, indem ich trocknes Ammoniak auf eine

1) Annalen 210, p. 178.

Lösung von Chinon in wasserfreiem Aether einwirken liess. Die Lösung dunkelte allmählich und trübte sich unter Abscheidung eines braunen, amorphen Körpers. In der Lösung wurde bei den verschiedenen Versuchen unzersetztes Chinon neben Hydrochinon und Chinhydron nachgewiesen. Der amorphe, braune Körper zeigt keinen Schmelzpunkt und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Natronlauge gekocht, geht er in Lösung unter Ammoniakentwicklung; aus der Lösung fällen Säuren schwarze Körper aus. Versuche den Acetylrest einzuführen, ergaben schwarze, unlösliche Producte.

Um einigen Anhalt über die Zusammensetzung des Reactionsproductes zu gewinnen, wurde dasselbe, nachdem es von den löslichen Beimengungen durch Kochen mit Alkohol befreit worden war, analysirt. Eine erste, im Platinschiff vorgenommene Analyse lieferte für Kohlenstoff zu niedrige Zahlen gegen die, welche durch Verbrennen der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz erhalten wurden.

I. 0,1829 g. Substanz, im Platinschiff verbrannt, gaben 0,3786 g. Kohlensäure und 0,0736 g. Wasser,

II. 0,2650 g. Substanz gaben 0,5600 g. Kohlensäure und 0,1145 g. Wasser,

III. 0,2991 g. Substanz gaben 0,6392 g. Kohlensäure und 0,1240 g. Wasser,

IV. 0,2369 g. Substanz gaben 23,5 cbcm Stickstoff bei 8_0 C und 757 mm Barometerstand,

V. 0,2840 g. Substanz gaben 27,4 cbcm Stickstoff bei 10° C und 755,5 mm Barometerstand,

VI. 0,2770 g. Substanz gaben 27,9 cbcm Stickstoff bei 11° C und 753,5 mm Barometerstand.

Aus den Resultaten berechnet sich die Formel $C_6H_3NH_2O_2$.

	Berechnet:	Gefunden:					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	58,53;	(56,45)	57,63;	**58,28**	—	—	—
H	4,06;	**4,49**;	4,80;	4,61	—	—	—
N	11,38;	—	—	—	11,98;	**11,48**;	11,90.

Da, wie schon erwähnt, neben diesem braunen Körper Hydrochinon nachgewiesen wurde, so lässt sich der Vorgang

bei der Bildung dieser Körper durch folgende einfache Gleichung veranschaulichen:

$$2\,C_6H_4O_2 + NH_3 = C_6H_3NH_2O_2 + C_6H_4(OH)_2.$$

Der Körper $C_6H_3NH_2O_2$ kann, im Vergleich mit dem Chinondianilid, als Chinonamid bezeichnet werden; indess weisen die Eigenschaften wie das ganze Verhalten des Körpers auf ein höheres Molekulargewicht hin.

Weitere Versuche, die mit den beiden Reactionsproducten des Ammoniaks auf Chinon, dem Chinonimid und Chinonamid, wie ich die Körper kurz bezeichnen will, angestellt wurden, in der Hoffnung Vergleichungspunkte mit den besser charakterisirten Ammoniakderivaten der gechlorten Chinone oder der höheren Chinone zu finden, scheiterten an den unangenehmen Eigenschaften dieser Körper, und musste die weitere Untersuchung derselben deshalb aufgegeben werden.

II. Einwirkung von Anilin auf Chinon.

Die Einwirkung von Anilin auf Chinon wurde zuerst von A. W. Hofmann[1]) studirt. Derselbe erhielt durch Mengen der heissen Lösungen der Componenten das violette, in metallisch glänzenden Schüppchen krystallisirende Dianilid, dem er die Formel $C_6H_2(NHC_6H_5)_2O_2$ gab wegen der Analogie mit dem Chloranilanilid. Für letzteres aber schien ihm die Formel $C_6Cl_2(NHC_6H_5)_2O_2$ die einzig passende, um die Bildung desselben aus Chloranil und Anilin zu erklären.

Im Anschluss an seine Arbeit über Phenochinon und Chinhydron stellte dann einige Jahre später Wichelhaus[2]) die Formel $C_6H_4\begin{matrix}O—NHC_6H_5\\O—NHC_6H_5\end{matrix}$ für das Dianilid auf und suchte dieselbe durch Analysen und die Bildung des Dianilids aus Phenochinon zu beweisen. Bald wurde jedoch die Unrichtigkeit

1) Jahresbericht 1863, p. 415, 422.
2) Berliner Ber. 1872, p. 248, 846.

der Wichelhaus'schen Formeln für das Phenochinon und Chinhydron durch die Arbeiten von Liebermann[1]) und Nietzki[2]) nachgewiesen, und damit war auch die neue Formel für das Dianilid hinfällig. Die Richtigkeit der alten Hofmann'schen Formel wurde dann endgültig durch G. Schultz und v. Knapp[3]) festgestellt, indem dieselben das aus dem Chloranilanilid durch Reduction erhaltene Hydroderivat wieder durch Oxydation in den ersteren Körper überführten.

Auch meine Untersuchungen über das Dianilid und die Chinonnitroaniline liessen mich die Unrichtigkeit der Wichelhaus'schen Formeln für das Dianilid und für Phenochinon erkennen.

Schon die Resultate der Analysen des Dianilids stimmen besser für die Hofmann'sche Formel. Da letztere um zwei Atome Wasserstoff ärmer ist, als die von Wichelhaus, so konnte besonders eine genaue Wasserstoffbestimmung auf die rechte Formel hinweisen. Diese Bestimmung wurde deshalb — mit aus Eisessig umkrystallisirter Substanz — im Platinschiff vorgenommen, ohne Rücksicht darauf, dass unverbrannte Kohle die Kohlenstoffbestimmung sehr beeinträchtigte. Die Analysen der mit gepulvertem Kupferoxyd gemischten Substanz gaben dann auch für Kohlenstoff und Stickstoff gut stimmende Resultate.

I. 0,2138 g. Substanz, im Platinschiff verbrannt, gaben 0,5557 g. Kohlensäure und 0,0988 g. Wasser,

II. 0,2096 g. Substanz, im Platinschiff verbrannt, gaben 0,5555 g. Kohlensäure und 0,1002 g. Wasser,

III. 0,1803 g. mit Kupferoxyd gemischter Substanz gaben 0,4938 g. Kohlensäure und 0,0890 g. Wasser,

IV. 0,1738 g. Substanz gaben 14,2 cbcm Stickstoff bei 9° C und 758mm Barometerstand.

Die Resultate stimmen für die Formel $C_6H_2(NHC_6H_5)_2O_2$.

---

1) Berliner Ber. 1877, p. 1614, 2000.

2) » » » p. 2003.

3) Annalen 210, p. 172.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C 74,48	(70,88)	(72,28)	74,69	—
H 4,82	**5,13**	**5,31**	5,48	—
N 9,65	—	—	—	9,80

Die Wichelhaus'sche Formel verlangt 5,47 H; ihr Urheber fand 5,58. Da bei organischen Analysen immer eher Wasserstoff zu viel gefunden wird, als zu wenig, so sprechen meine Bestimmungen mehr für die alte Formel des Chinondianilids, als für die von Wichelhaus aufgestellte.

Der Vorgang der Bildung des Dianilids wurde von Hofmann durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_5NH_2 = 2\,C_6H_4(OH)_2 + C_6H_2(NHC_6H_5)_2O_2.$$

Das Hydrochinon kann aus der Mutterlauge vom Dianilid nach Verdampfen des Alkohols und Versetzen des Rückstandes mit verdünnter Salzsäure durch Ausziehn mit Aether gewonnen werden.

Zu den von Hofmann angeführten Eigenschaften des Dianilids kann ich noch hinzufügen, dass es bei hoher Temperatur in breiten, an der Spitze schief abgestutzten, schillernden Prismen sublimirt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer oder unlöslich ist. In kleinen Mengen konnte es aus Eisessig und auch aus Anilin krystallisirt erhalten werden. Das Dianilid zeigt durchaus keine basischen Eigenschaften mehr und wird von verdünnten Säuren, selbst bei längerem Kochen, nicht angegriffen. Versuche durch längeres Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° eine oder beide Anilingruppen abzuspalten, führten zu keinen Resultaten; das Dianilid blieb unverändert. Ebenso indifferent verhält es sich Alkalien gegenüber.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief braunrother Farbe und wird auf Wasserzusatz wieder unverändert ausgefällt; beim Erhitzen der Lösung wird schweflige Säure in Menge entwickelt, auf Wasserzusatz werden schwarze, amorphe

Körper gefällt, während äusserst geringe Mengen eines krystallinischen, gelben Körpers in Lösung bleiben und derselben mit Aether entzogen werden können. Die zu geringe Ausbeute verhinderte die weitere Untersuchung dieses Körpers.

Die so leicht und glatt verlaufende Einwirkung der salpetrigen Säure auf das β-Naphtochinonanilid[1]) wurde Veranlassung, das Benzochinondianilid auch nach dieser Richtung hin zu untersuchen. Die Unlöslichkeit des Dianilids in allen Lösungsmitteln — die geringe Löslichkeit in Eisessig kann hier nicht in Betracht kommen — erschwerte indess die Untersuchung sehr, besonders da die gewonnenen neuen Körper in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Dianilid gleichen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzochinondianilid*).

Wird in Alkohol suspendirtes Chinondianilid mit salpetriger Säure — dargestellt aus Salpetersäure und arseniger Säure — behandelt, findet keine Einwirkung statt. Wird dagegen ein Gemisch von Alkohol und Eisessig, oder besser reiner Eisessig an Stelle von Alkohol angewandt, geht das Dianilid langsam in Lösung, während gleichzeitig ein heller gefärbter, krystallinischer Körper abgeschieden wird. Während des Einleitens der salpetrigen Säure wurde die Vorlage gekühlt. Sobald das Dianilid in eine gleichförmige, gelblichrothe Masse verwandelt war, in der keine dunkleren Theilchen unzersetzter Substanz mehr zu erkennen waren, wurde die Operation unterbrochen und das Reactionsproduct einige Stunden kalt stehn gelassen. Die abgeschiedene dicke Krystallmasse wurde dann von der Mutterlauge getrennt, mit Eisessig gut ausgewaschen und schliesslich mit demselben umkrystallisirt. Der so gereinigte Körper stellt

---

1) Zincke, Berliner Ber. 1882, p. 284.

*) Beilstein bezeichnet in seinem Handbuch der org. Chemie die Chinonamine anders, indem er z. B. für das Chinondianilid die Bezeichnung Dianilidochinon einführt.

rothgelbe, glänzende Schüppchen dar, welche bei 245° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an reiner, umkrystallisirter Substanz ist indess sehr gering, da der Körper in Eisessig sowohl, wie in andern Lösungsmitteln zu schwer löslich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit braunrother Farbe auf und kann auf Wasserzusatz wieder unverändert daraus abgeschieden werden. Ebenso wird er aus der Lösung in heisser concentrirter Salzsäure durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Beim Erhitzen verpufft der Körper heftig, und müssen schon aus diesem Grunde die Verbrennungen desselben durch Mischen mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohr ausgeführt werden. Analysirt wurde die aus Eisessig umkrystallisirte Substanz verschiedener Bereitungen.

I. 0,1940 g. Substanz gaben 0,3863 g. Kohlensäure und 0,0497 g. Wasser,

II. 0,2034 g. Substanz gaben 0,4098 g. Kohlensäure und 0,0557 g. Wasser,

III. 0,1675 g. Substanz gaben 24 cbcm Stickstoff bei 12° C und 737 mm Barometerstand,

IV. 0,1992 g. Substanz gaben 29,4 cbcm Stickstoff bei 12° C und 739 mm Barometerstand.

	Gefunden in Procenten:			
	I.	II.	III.	IV.
C	54,31;	54,95;	—	
H	2,84;	3,04;	—	—
N	—	—	16,48	17,02.

Eine von dem eben behandelten Körper anscheinend verschiedene Substanz wurde erhalten bei Anwendung eines Gemisches von Eisessig und Salpetersäure sp. Gew. 1,4. Je drei Gramm Dianilid wurden in 20 gr. Eisessig und 10 gr. Salpetersäure suspendirt. Schon beim Stehen dieser Mischung tritt langsam Lösung des Dianilids ein, und die Einwirkung der salpetrigen Säure geht schneller vor sich, als bei Anwendung von reinem Eisessig. Das krystallinische Reactionsproduct wurde gut ausgewaschen und mit Eisessig umkrystallisirt. Es stellt schön goldgelbe glänzende Blättchen dar, welche bei 265–270° unter

Zersetzung und Schwärzung schmelzen. Gegen Lösungsmittel verhält sich der Körper wie die zuerst beschriebene Substanz. Von letzterer unterscheidet er sich jedoch durch einen höhern Stickstoffgehalt, wie die Analysen der mit Eisessig umkrystallisirten Substanz verschiedener Bereitungen ergaben.

I. 0,1830 g. Substanz gaben 0,3605 g. Kohlensäure und 0,0472 g. Wasser,

II. 0,2134 g. Substanz gaben 0,4270 g. Kohlensäure und 0,0500 g. Wasser,

III. 0,1601 g. Substanz gaben 25 cbcm Stickstoff bei 12° C und 740,5 mm Barometerstand,

IV. 0,1860 g. Substanz gaben 29,1 cbcm Stickstoff bei 12° C und 729 mm Barometerstand.

Gefunden in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
C	53,72;	54,57	—	—
H	2,86;	2,60	—	—
N	—	—	18,10	17,80.

Werden diese Resultate mit den Analysen des rothen Reactionsproductes verglichen, so lässt sich nicht verkennen, dass beide Substanzen identisch sind, und dass der rothe Körper durch eine geringe Menge unzersetzten Dianilids verunreinigt ist. Diese Verunreinigung durch Krystallisation aus Eisessig zu beseitigen, war nicht möglich, da die gewonnenen Körper in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem Dianilid gleichen. Versucht wurde die Reinigung des rothen Körpers mit concentrirter Salpetersäure durch Auflösen in derselben in der Kälte und Fällen der klaren Lösung mit Wasser. Es wurde ein rein gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten von annähernd derselben Zusammensetzung, wie sie der gelbe, aus dem Dianilid mit Eisessig, Salpetersäure und salpetriger Säure erhaltene Körper zeigt.

I. 0,1857 g. Substanz gaben 0,3643 g. Kohlensäure u. 0,0441 g. Wasser.

II. 0,1386 g. Substanz gaben 21 cbcm Stickstoff bei 10° C und 745,5 mm Barometerstand.

Gefunden in Procenten:

C 53,50; H 2,65; N 17,80.

Aber nicht allein vom unzersetzten Dianilid mussten die Reactionsproducte gereinigt werden, sondern auch von einem dritten Körper, welcher besonders dann entsteht, wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure etwas schnell vor sich geht. Dieser Körper wurde aus dem Reactionsproduct erhalten durch Behandeln desselben mit Ammoniak oder kohlensaurem Natron, in welchen die beschriebenen rothen und gelben Körper beim Erwärmen leicht löslich sind. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde durch Auskochen mit Ammoniak und Alkohol weiter gereinigt, und auf diesem Wege der Körper in violetten, dem Dianilid ähnlichen, kleinen Blättchen erhalten. Die Löslichkeit desselben in kochender Natronlauge unterscheidet ihn vom Dianilid. Gegen andere Lösungsmittel verhält er sich wie die gleichzeitig entstehenden, beschriebenen Substanzen, vor denen er durch höhern Kohlenstoffgehalt ausgezeichnet ist. Die Analysen ergaben:

C: 59,39 %; H: 3,04 %; N: 15,06 %.

I. 0,1992 g. Substanz gaben 26,5 cbcm Stickstoff bei 16,5° C und 744 mm Barometerctand,

II. 0,3124 g. Substanz gaben 0,6806 g. Kohlensäure u. 0,0855 g. Wasser.

Da dieser violette Körper an 5 % Kohlenstoff reicher ist, als die beiden andern Reactionsproducte, so lassen sich die untereinander abweichenden Resultate der Analysen der letzteren nicht allein durch eine Verunreinigung mit unzersetztem Dianilid, sondern ungezwungen durch kleine, nicht zu beseitigende Beimengungen des violetten Körpers erklären.

Da unter den obwaltenden Umständen die Analysen der Reactionsproducte zu keinen Resultaten führen konnten, so musste ich mich mit den, durch die Zersetzung der Körper gewonnenen, die Natur derselben nur theilweise aufklärenden Ergebnissen begnügen.

Wie schon erwähnt wurde, lösen sich die Reactionsproducte — der rothe wie der gelbe Körper — leicht in Ammoniak, kohlensauren wie reinen Alkalien auf, meist unter Zurücklassung kleiner Mengen des Dianilids oder anderer Körper. Diese Auf-

lösung ist indess mit Zersetzung verbunden, indem auf Säurezusatz aus den Lösungen amorphe, gelbe Körper abgeschieden werden. Die Zersetzung geht schon in der Kälte vor sich. Beim Kochen der klaren, nicht zu verdünnten, alkalischen Lösung wird eine dicke, gallertartige, gelbe Masse ausgeschieden, wahrscheinlich das Natriumsalz des erwähnten gelben Zersetzungsproductes. Dieses selbst bietet keine charakteristischen Eigenschaften. Frisch gefällt ist es rein gelb, beim Trocknen aber wird es missfarbig. Obwohl es in den meisten Lösungsmitteln löslich ist, konnte es doch nicht krystallisirt erhalten werden; der Schmelzpunkt des Körpers liegt über 280°. Auf eine complicirte Reaction bei Entstehung dieser Substanz lässt der hohe Stickstoffgehalt derselben schliessen. 0,1860 g. Substanz gaben 31,8 cbcm Stickstoff bei 13,5° C. und 742 mm Barometerstand = 19,67 % N.

Dieser hohe Stickstoffgehalt ist um so auffallender, als in der nach Fällung des sauren gelben Körpers abfiltrirten Flüssigkeit ebenfalls stickstoffhaltige Körper, und zwar Paranitroanilin und in geringer Menge Orthonitroanilin nachgewiesen wurden. Erkannt wurden die Nitroaniline, nachdem sie durch Sublimation rein erhalten worden waren, durch den Schmelzpunkt und ihre sonstigen charakteristischen Eigenschaften.

Sowohl aus dem rothen, ohne Zusatz von Salpetersäure erhaltenen, wie auch aus dem gelben, mit einem Gemisch von Eisessig und Salpetersäure bereiteten Nitrokörper wurden die Nitroaniline abgeschieden.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass ein oder zwei Nitroanilinreste in den Nitrokörpern enthalten sind, und dass zugleich Wasserstoffatome im Chinonkern durch stickstoffhaltige Reste ersetzt sind.

Um diese Verhältnisse weiter klarzulegen, lag es nahe, die Nitration der dem Chinondianilid entsprechenden Dinitroanilide zu untersuchen und die Resultate mit den schon gewonnenen zu vergleichen.

Die drei isomeren Dinitroanilide — auf deren Bildung ich später eingehe — wurden, unter Einhaltung derselben Bedingungen wie beim Dianilid, mit salpetriger Säure behandelt, jedoch nicht die geringste Einwirkung derselben wahrgenommen.

Auch von concentrirter Salpetersäure werden die in Eisessig suspendirten Dinitroanilide sehr schwer angegriffen, und erst beim Kochen dieses Gemisches tritt Lösung ein. Beim Erkalten derselben schieden sich sehr geringe Mengen krystallinischer Körper ab, welche bei Anwendung von Orthodinitroanilid orangefarbene Blättchen, beim Paradinitroanilid rothe Nädelchen bildeten. Es gelang leider nicht, aus der, die Hauptmenge des Reactionsproductes enthaltenden Mutterlauge noch weiter krystallisirte Substanz abzuscheiden. Auf Zusatz von Wasser wurde aus der Lösung amorphe, rothe, nicht umkrystallisirbare Substanz niedergeschlagen.

Es wurde dann noch die Nitration vorgenommen durch Eintragen der Orthoverbindung in kalte concentrirte Salpetersäure. Des Dinitroanilid geht leicht mit tiefbrauner Farbe in Lösung, aus welcher durch Eingiessen in kaltes Wasser das Reactionsproduct als ein gelbrother, nicht umkrystallisirbarer Körper erhalten wurde, der auf keinem andern Wege, als durch Auswaschen mit Alkohol zu reinigen war. Indess wurde der Körper doch analysirt, um ihn mit den Nitroderivaten des Dianilids vergleichen zu können.

I. 0,2372 g. Substanz gaben 0,3789 g. Kohlensäure u. 0,0529 g. Wasser = 43,66 % C; 2,47 % H;

II. 0,2366 g. Substanz gaben 36,7 cbcm Stickstoff bei 10° C. und 731 mm Barometerstand = 17,86 % N.

Gegen Alkalien verhält sich der Körper wie die Nitroderivate des Dianilids. Unter Abspaltung von Nitroanilin entsteht ein saurer Körper, der aus der alkalischen Lösung auf Säurezusatz als amorpher, gelber Niederschlag erhalten wird. Auch diese Substanz zeichnet sich durch hohen Stickstoffgehalt aus.

0,2026 g. Substanz gaben 31,8 cbcm Stickstoff bei 10° C. und 730 mm Barometerstand = 18,04 % N.

Es schien mir nicht räthlich, weitere Zeit und Mühe auf das Studium so schwer zu behandelnder Körper zu verwenden, bei der Unmöglichkeit, dieselben wohl charakterisirt und in reinem Zustand zu erhalten. Es erübrigt mir nur noch, die erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Chinondianilid verläuft in der Weise, dass gleichzeitig im Chinonkern wie in den Anilinresten Substitution eintritt. Die letzteren tauschen ein Atom Wasserstoff gegen den Rest NO_2 aus. Beim Behandeln der Reactionsproducte mit Alkalien werden die Nitroanilinreste ganz oder theilweise abgespalten unter gleichzeitiger Bildung stickstoffreicher, saurer Körper.

Die Resultate der Analysen des gelben Nitrokörpers, als des reinsten, lassen auf die Formel $C_{18}H_{11}N_5O_6$ schliessen.

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C 54,98 .	54,57 .	53,72	—	—
H 2,79 .	2,60 .	2,86	—	—
N 17,81 .	— .	—	18,10 .	17,80

Diese Formel steht indess nicht im Einklang mit der nahe liegenden Annahme einer Nitro- oder Nitrosoverbindung nach dem Schema:

$$C_6\begin{cases} O_2 \\ (NHC_6H_4NO_2)_2 \\ H \\ NO_2 \end{cases} \quad \text{resp.} \quad C_6\begin{cases} O_2 \\ (NHC_6H_4NO_2)_2 \\ H \\ NO \end{cases}$$

Aus letzterer Formel könnte der Körper abgeleitet werden nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{11}N_5O_7 + H_2 = C_{18}H_{11}N_5O_6 + H_2O.$$

Jedoch liegt es näher, die erhaltenen Körper als Nitrosochinondinitroanilide anzusprechen und in denselben geringe Beimengungen des beschriebenen, kohlenstoffreichern und stickstoffärmern, violetten Nebenproduktes anzunehmen.

In den Analysen kommen diese Verhältnisse auch zum Ausdruck:

Berechnet für $C_6\begin{cases} O_2 \\ (NHC_6H_4NO_2)_2 \\ H \\ NO \end{cases}$:

C 52,81; H 2,69; N 17,11 %.

Gefunden wurden im Mittel

	für den rothen	und	gelben Körper:
C	54,63	;	54,14
H	2,94	;	2,73
N	16,75	;	17,95

Die Annahme eines Nitrosochinondinitroanilides würde auch mit den aus der Einwirkung der Salpetersäure auf die Chinonnitroanilide gewonnenen Resultaten übereinstimmen. Der durch Nitration des Orthonitroanilids gewonnene Körper scheint ein unreines Dinitrochinondinitroanilid zu sein.

	Berechnet:	Gefunden:
C	45,95	43,66
H	2,13	2,47
N	17,86	17,87

Da dasselbe ebenfalls Nitroanilin abspaltet beim Behandeln mit Alkalien, unter Bildung eines stickstoffreichen, sauren Körpers, so kann wegen dieser Uebereinstimmung für die aus dem Dianilid entstehenden Nitrokörper eine ähnliche Constitution angenommen, d. h. dieselben können als Nitrosochinondinitroanilide bezeichnet werden.

Dass bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Chinonkörper leicht Nitro- statt Nitrosogruppen eingeführt werden, wurde schon von Nietzki[1]) durch Darstellung der Nitranilsäure $C_6(NO_2)_2O_2(OH)_2$ aus Hydrochinon und salpetriger Säure gezeigt.

Das von mir aus den Nitrosokörpern erhaltene saure, gelbe Spaltungsproduct scheint mir mit der Nitranilsäure in Zusammenhang zu stehn; doch musste von einer Untersuchung dieser Verhältnisse abgesehn werden.

1) Annalen 215, p. 138.

Im Anschluss an das Chinondianilid habe ich noch die entsprechende Ortho- und Paratoluidinverbindung dargestellt, bin aber auf weitere Untersuchung derselben nicht eingegangen. Diese Körper sind dem Dianilid sehr ähnlich und bilden gelblichbraune bis röthlich violette, kleine Blättchen. Die Orthoverbindung ist dadurch vor den andern Chinonaminen ausgezeichnet, dass sie einen Schmelzpunkt — 243° — zeigt und sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren lässt.

III. Einwirkung von Hydrochinon und Tolu-hydrochinon auf Amine.

Wie im vorhergehenden Capitel schon erwähnt wurde, entsteht bei der Einwirkung des Anilins auf Chinon neben dem Dianilid in grösserer Menge Hydrochinon. Hofmann, der Entdecker des Dianilids, erhielt das Hydrochinon aus der Mutterlauge durch Ansäuern des Destillationsrückstandes und Ausziehn mit Aether.

Zur Untersuchung der neben dem Dianilid entstehenden Producte verfuhr ich etwas anders. Die tiefbraune Mutterlauge vom Dianilid wurde vom Alkohol befreit und der schwarzbraune Destillationsrückstand mit Wasser und Thierkohle mehrmals ausgekocht. Aus dem Filtrat schieden sich dann beim Erkalten braune Krystallblätter ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt wurden.

Der Körper stellt grosse, fast weisse, glimmerartige Blätter dar, welche bei 89—90° schmelzen und sich durch leichte Löslichkeit in heissem Wasser und Alkohol auszeichnen. Beim Kochen mit Benzol tritt Spaltung ein in Anilin und Hydrochinon; letzteres wurde in weissen Nadeln, die bei 169° schmelzen, erhalten. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die heisse wässrige Lösung des Körpers beim Erkalten, indem die Krystalle sich nicht direct abscheiden, sondern erst eine milchige Trübung eintritt, welche einige Zeit, selbst nachdem die Flüssigkeit schon

erkaltet ist, anhält; erst allmählich beginnt dann die Abscheidung grosser Krystallblätter. Da der Körper in Lösung sich leicht an der Luft oxydirt, so darf er nicht lange mit der Mutterlauge in Berührung gelassen werden. Das Oxydationsproduct ist Chinondianilid, welches sich aus den wässrigen Lösungen amorph, braun, aus alkoholischen in violetten Blättchen beim Stehn an der Luft abscheidet. Aber auch im trocknen Zustand zersetzt sich die Substanz an der Luft, indem sie unter Abgabe von Anilin verwittert. Auf Säurezusatz findet Zersetzung in Hydrochinon und Anilinsalz statt; wird zu der sauren, wässrigen Lösung Natronlauge gegeben, findet Rückbildung der ursprünglichen Substanz statt.

Die aus dem ganzen Verhalten des Körpers sich ergebende Ansicht, dass eine Additionsverbindung, gewissermassen ein Anilinsalz des Hydrochinons vorliege, wird bewiesen durch die Bildung des Körpers durch directe Vereinigung von Anilin und Hydrochinon in wässriger Lösung. Auch die Analyse gab dem entsprechende Resultate, indem für die Formel

$$C_6H_4(OH)_2(C_6H_5NH_2)_2$$

stimmende Zahlen gefunden wurden. Die zu den Analysen verwandte Substanz war nach mehrmaliger Krystallisation zwischen Fliesspapier getrocknet worden.

I. 0,3471 g. Substanz gaben 0,9228 g. Kohlensäure und 0,2215 g. Wasser,

II. 0,2414 g. Substanz gaben 20,4 cbcm Stickstoff bei 13° C u. 756,5 mm Barometerstand.

Gefunden: 72,44 % C; 7,08 % H; 9,94 % N;

Berechnet: 72,96 „ ; 6,75 „ ; 9,46 „

Ebenso leicht zugänglich wie die Anilinverbindung ist der entsprechende Körper mit Paratoluidin. Derselbe wurde aus reinem Hydrochinon und Paratoluidin in weissen, glänzenden, bei 95—98° schmelzenden Blättchen erhalten. Durch die Analyse wurde die Formel

$$C_4H_4(OH)_2(NH_2C_6H_4CH_3)_2$$

festgestellt.

I. 0,2008 g. Substanz gaben 0,5446 g. Kohlensäure und 0,1432 g. Wasser,

II. 0,1406 g. Substanz gaben 11 cbcm Stickstoff bei 18° C und 752 mm Barometerstand.

Gefunden: 73,96 % C; 7,92 % H; 8,94 % N.
Berechnet: 74,07 „ 7,41 „ 8,64 „

Die Orthotoluidinverbindung wurde auch dargestellt, konnte aber nicht rein erhalten werden, da sich die Lösungen derselben sehr schnell an der Luft oxydiren.

Gleiche Erfahrungen wurden mit Naphtylamin gemacht.

Das dem Hydrochinon nahestehende Toluhydrochinon gibt mit Anilin und Toluidin den beschriebenen analoge Körper.

Toluhydrochinondianilin bildet, aus Wasser krystallisirt, kleine weisse Blättchen, welche bei 82—85° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel

$$C_6 H_3 CH_3 (OH)_2 (NH_2 C_6 H_5)_2$$

I. 0,2284 g. Substanz gaben 0,6098 g. Kohlensäure und 0,1508 g. Wasser,

II. 0,3270 g. Substanz gaben 27,6 cbcm Stickstoff bei 19° C und 750 mm Barometerstand.

Gefunden: C 72,81; H 7,33; N 9,57.
Berechnet: „ 73,55; „ 7,10; „ 9,03.

Toluhydrochinondiparatoluidin bildet bei 90° schmelzende, perlmutterglänzende Blättchen.

Die Beobachtung dieser Verbindungen des Hydrochinons und Toluhydrochinons mit Aminen gab Veranlassung, auch andere Phenole in dieser Hinsicht zu untersuchen.

Gewöhnliches Phenol $C_6 H_5 OH$ wurde mit Anilin in wässriger und alkoholischer Lösung längere Zeit gekocht, jedoch kein gut charakterisirter Körper erhalten, was um so mehr auffallen muss, wenn man an die so ausserordentlich leichte Bildung des Hydrochinondianilins denkt. Gleich negative Resultate gaben Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol und Thymohydrochinon.

Es wurden auch Amine der Fettreihe in die Untersuchung gezogen. So gaben Methylamin und Aethylamin in alkoholischen Lösungen mit Hydrochinon gekocht, braune Flüssigkeiten, welche beim Einengen harzige, krystallinische Körper absetzten, deren Reinigung nicht gelingen wollte.

Ich habe seiner Zeit über die beschriebenen Verbindungen der Hydrochinone in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft[1]) Mittheilung gemacht und dann die Untersuchung dieser Körper vorläufig nicht weiter verfolgt, da sie mich von der eigentlichen Aufgabe: Untersuchung der Einwirkung der Amine auf Benzochinon, etwas ablenkten. Mein Interesse an diesen Verbindungen wurde jedoch neuerdings wieder durch eine kurze Mittheilung von Schorlemmer und Dale[2]) über Phenolanilin geweckt. Durch mehrstündiges Kochen von Anilin mit Phenol erhielten die genannten Autoren einen krystallisirenden, bei 29,5° schmelzenden Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5OH . NH_2C_6H_5$, dem sie den Namen Anilinphenat beilegten. Vielleicht ist der so niedrige Schmelzpunkt des Körpers die Ursache gewesen, dass ich denselben übersah, indem bei der Sommertemperatur derselbe nicht aus den Lösungen krystallisirte, sondern nur die von mir auch beobachteten milchigen Trübungen hervorrief.

Aus demselben Grunde mag auch A. W. Hofmann die Bildung des Phenolanilins übersehn haben, da er angibt, Phenol wirke weder bei niedriger noch bei hoher Temperatur auf Anilin ein.

Weitere hierher gehörende Verbindungen wurden in letzter Zeit von K. Hock[3]) aus Phenolen und Chinolin erhalten. Dargestellt wurden von ihm Phenolchinolin, Resorcinchinolin und Hydrochinonchinolin. Diese Körper beanspruchen ein erhöhtes Interesse, indem sie vielleicht Anwendung in der Medicin finden dürften.

1) Berliner Berichte 1882, p. 1973.
2) Annalen 217, p. 387.
3) Berliner Berichte 1883, p. 885.

IV. Einwirkung der Nitroaniline auf Chinon.

Wie ich schon erwähnt habe, wurde die Einwirkung der Nitroaniline auf Chinon aufgenommen in der Erwartung, durch dieselbe Aufschluss über die durch directe Nitration des Dianilids entstehenden Körper zu erlangen. Die Einwirkung verläuft hier nicht so glatt wie beim Anilin.

Es entstehen hauptsächlich drei Körper, welche in ihren Eigenschaften sehr von einander abweichen:

1) Additionsverbindungen,
2) Substitutionsverbindungen,
3) saure Körper, deren Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte.

1. Additionsverbindungen.

Paranitroanilin und Benzochinon.

Werden heisse, concentrirte Lösungen von Paranitroanilin und Chinon in Alkohol zusammengebracht, so scheiden sich beim Erkalten dunkelrothe, compacte, grosse Krystalle aus. Dieselben lassen sich aus Alkohol leicht umkrystallisiren; dagegen tritt beim Kochen mit Wasser Spaltung in die Componenten ein, indem Chinon mit den Wasserdämpfen übergeht. Bei 115—120° schmilzt der Körper und gibt ein Sublimat von Chinon und Nitroanilin. Beim Liegen an der Luft tritt Zersetzung ein, indem die stark nach Chinon riechenden rothen Krystalle trüb und gelblich werden. Zu den Analysen konnte deshalb die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz nur zwischen Fliesspapier getrocknet verwandt werden.

I. 0,2463 g. Substanz gaben 0,5278 g. Kohlensäure und 0,1023 g. Wasser,
II. 0,2436 g. Substanz gaben 0,5231 g. Kohlensäure und 0,1007 g. Wasser,
III. 0,3490 g. Substanz gaben 35,4 cbcm Stickstoff bei 18,5° C u. 746 mm Barometerstand,
IV. 0,2082 g. Substanz gaben 21 cbcm Stickstoff bei 18° C und 749 mm Barometerstand,

V. 0,2343 g. Substanz gaben 23,9 cbcm Stickstoff bei 18,5° C und 748 mm Barometerstand,

VI. 0,2436 g. Substanz gaben 24,3 cbcm Stickstoff bei 17° C und 749 mm Barometerstand.

Die zu diesen Analysen verwandte Substanz war theils als Product der Einwirkung von 1 Molekel Chinon auf 2 Molekel Nitroanilin, theils aus gleichen Molekeln erhalten worden. Mehrfaches Umkrystallisiren ändert an der Zusammensetzung nichts. Seinen Eigenschaften und den Resultaten der Analysen entsprechend, ist der Körper anzusehn als eine Molecularverbindung von Chinon und Nitroanilin zu gleichen Molekeln.

$$C_6H_4O_2 + C_6H_4NO_2NH_2 = C_6H_4O_2 . C_6H_4NO_2NH_2.$$

Nach dieser Formel berechnen sich in Procenten:

58,54 C, 4,06 H, 11,38 N.

Gefunden wurden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	58,44;	58,57;	—	—	—	—
H	4,61;	4,59;	—	—	—	—
N	—	—	11,47;	11,52;	11,56;	11,40.

Indess treten nicht immer gleiche Molekel Chinon und Nitroanilin zusammen, wie die folgende Analyse eines aus gleichen Theilen der Componenten erhaltenen Additionsproductes beweist:

I. 0,2874 g. Substanz gaben 0,5946 g. Kohlensäure und 0,1134 g. Wasser,

II. 0,2485 g. Substanz gaben 28,5 cbcm Stickstoff bei 19° C und 750,5 mm Barometerstand,

III. 0,2519 g. Substanz gaben 29,5 cbcm Stickstoff bei 20,5° C und 748 mm Barometerstand.

Aus den Resultaten dieser Analysen berechnet sich annähernd ein Additionsproduct der Formel

$$2\,C_6H_4O_2,\ 3\,C_6H_4NO_2NH_2.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	57,14;	56,42;	—	—
H	4,12;	4,38;	—	—
N	13,33;	—	13,00;	13,10.

Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denen des andern Additionsproductes überein.

Orthonitroanilin und Chinon.

Noch leichter als die Paraverbindung reagirt Orthonitroanilin mit Chinon unter Bildung von Additionsproducten. Dieselben zeichnen sich durch ein helleres Roth, starken Glanz und grössere Beständigkeit vor den analogen Paranitroanilinchinonen aus. In weiterem Gegensatz zu diesen letzteren, welche nur in alkoholischer Lösung beständig sind, können die Orthoverbindungen auch in essigsaurer, wie in Benzollösung aus den Componenten erhalten werden. Besonders aus Benzol lassen sie sich in grossen, stark glänzenden Krystallen abscheiden.

Auch hier wurden zwei verschieden zusammengesetzte Körper erhalten. So gab ein aus gleichen Theilen Orthonitroanilin und Chinon erhaltenes Product Stickstoffwerthe, nach welchen sich keine einfache Formel berechnen lässt.

I. 0,2317 g. Substanz gaben 25 cbcm Stickstoff bei 17° C und 750 mm Barometerstand = 12,35 % N;

II. 0,1613 g. Substanz gaben 17,6 cbcm Stickstoff bei 18° C und 748 mm Barometerstand = 12,40 % N.

Ein anderes Product aus 1 Theil Chinon und 2 oder 3 Theilen Nitroanilin erhalten, zeigte die Zusammensetzung

$$C_6H_4O_2 . 2\,C_6H_4NO_2NH_2.$$

I. 0,3179 g. Substanz gaben 0,6527 g. Kohlensäure und 0,1298 g. Wasser,

II. 0,3026 g. Substanz gaben 0,6262 g. Kohlensäure und 0,1280 g. Wasser,

III. 0,2329 g. Substanz gaben 29,8 cbcm Stickstoff bei 17,5° C u. 749 mm Barometerstand,

IV. 0,3085 g. Substanz gaben 39,9 cbcm Stickstoff bei 20° C u. 752 mm Barometerstand,

Berechnet:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C 56,25;	56,00;	56,43;	—	—
H 4,16;	4,53;	4,70;	—	—
N 14,58;	—	—	14,16;	14,63

Die Orthonitroanilinchinone schmelzen bei 94—97° und zersetzen sich beim Sublimiren wie beim Kochen mit Wasser.

Metanitroanilin bildet mit Chinon keine Additionsproducte.

Die Frage, worauf es beruhe, dass unter denselben Bedingungen sich verschieden zusammengesetzte Additionsverbindungen bilden, dass ferner Paranitroanilin und Chinon besonders im Verhältniss von 1:1, Orthonitroanilin und Chinon im Verhältniss von 2:1 zusammentreten, ist schwierig zu beantworten. Geringfügige äussere Umstände mögen eine Rolle bei der Bildung dieser Körper spielen.

Um zu constatiren, ob auch Homologe des Chinons ähnliche Wirkung äussern, wurde Toluchinon — aus Orthotoluidinsulfat durch Oxydation mit bichromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten — mit den Nitroanilinen in alkoholischer Lösung behandelt. Es zeigte sich, dass nur Orthonitroanilin ein den Benzochinonnitroanilinen ähnliches Product bildet.

Toluchinonorthonitroanilin schmilzt bei 37° und krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Krystallen, die an der Luft nach einiger Zeit zerfallen.

Ein Analogon haben diese Additionsverbindungen in dem von Wichelhaus entdeckten Phenochinon. Die zuerst für diesen Körper aufgestellte Formel

$$C_6H_4 \begin{matrix} O-O\,C_6H_5 \\ O-O\,C_6H_5 \end{matrix}$$

wurde, wie ich schon bei der Besprechung der Formel des Chinondianilids erwähnt habe, bald durch die Arbeiten von Nietzki und Hesse umgestossen und durch die einfache Formel

$$C_6H_4O_2 \,.\, 2\,C_6H_5OH$$

ersetzt. Das Verhalten des Phenochinons stimmt mit dieser Auffassung vollständig überein. Wie die Nitroanilinchinone zersetzt sich auch das Phenochinon langsam an der Luft, riecht stets nach den Componenten und bildet mit Anilin das Chinondianilid. Auch im Aeussern ist es den von mir dargestellten Körpern sehr ähnlich, besonders dem Orthonitroanilinchinon.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass Phenochinon und die Nitroanilinchinone zu derselben Körperklasse gehören.

2. Substitutionsverbindungen.

Werden die Nitroanilinchinone, oder beliebige Gemische von Chinon und Nitroanilin, mit Eisessig oder verdünnter Essigsäure, oder auch bei der Paraverbindung längere Zeit mit Alkohol gekocht, findet allmählich Ausscheidung der dem Dianilid entsprechenden Dinitroanilide statt.

Das Orthodinitroanilid entsteht am besten beim Kochen von 3 Mol. Chinon mit 2 Mol. Orthonitroanilin in Eisessig. Es tritt bald ein Punkt ein, bei welchem die ruhig siedende Flüssigkeit plötzlich beginnt zu stossen unter Abscheidung eines krystallinischen Körpers. Nach längerm Kochen wurde derselbe von der Mutterlauge getrennt und nach Umkrystallisation aus Eisessig in kleinen rothbraunen, stark glänzenden Nadeln erhalten, welche noch nicht bei 290° schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel

$$C_6H_2(NHC_6H_4NO_2)_2O_2$$

I. 0,3226 g. Substanz gaben 0,6688 g. Kohlensäure und 0,1023 g. Wasser,

II. 0,1804 g. Substanz gaben 23,6 cbcm Stickstoff bei 13° u. 733 mm Barometerstand = 56,54% C; 3,52% H; 14,61% N.

Berechnet: 56,84% C; 3,16% H; 14,73% N.

Die Bildung des Körpers findet analog der des Dianilids unter Abspaltung von Hydrochinon nach folgender Gleichung statt:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_4NO_2NH_2 = C_6H_2(NHC_6H_4NO_2)_2O_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2$$

Chinonparadinitroanilid entsteht aus dem p-Nitroanilinchinon beim Kochen mit Essigsäure oder Alkohol; es bildet braune, in Eisessig schwer lösliche Nadeln, welche durch Auskochen mit Alkohol von löslichen Nebenproducten befreit wurden.

Chinonmetadinitroanilid entsteht direct beim Mischen kalter alkoholischer Lösungen von Chinon und m-Nitroanilin. Aus Eisessig umkrystallisirt, stellt es kleine, braungelbe Nädelchen dar, welche zur Analyse benutzt wurden.

I. 0,1385 g. Substanz gaben 0,2879 g. Kohlensäure u. 0,0529 g. Wasser,
II. 0,1688 g. Substanz gaben 21,8 cbcm Stickstoff bei 18° C und 741 mm Baromterstand = 56,69% C; 4,2% H; 14,54% N.

Berechnet: 56,84% C; 3,16% H; 14,73% N.

Diese Dinitroanilide verhalten sich dem Dianilid analog, so dass nichts weiter über dieselben zu berichten ist. Die Einwirkung der salpetrigen und Salpetersäure auf dieselben, zu deren Untersuchung sie überhaupt dargestellt wurden, ist schon besprochen worden.

Es bleibt mir noch übrig,

3) die sauren Nebenproducte

zu besprechen, welche neben den Dinitroaniliden sich bilden. Werden concentrirte Eisessiglösungen von Chinon und Paranitroanilin kurze Zeit gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein dicker Krystallbrei ab, der hauptsächlich aus dem Dinitroanilid besteht. Wird derselbe, nach Absaugen des Eisessigs, mehrmals mit Wasser ausgekocht, so scheiden sich aus dem Filtrat beim Erkalten gelbrothe bis violette Blättchen ab, welche meist mit Nitroanilin verunreinigt sind. Beim Behandeln des Productes mit wenig wässrigem Ammoniak wird der grösste Theil gelöst, während Nitroanilin zurückbleibt. Aus der ammoniakalischen Lösung wird dann auf Säurezusatz das gereinigte Product krystallinisch ausgefällt.

Aus der essigsauren Mutterlauge vom Dinitroanilid kann durch Fällen mit Wasser, öfteres Ausziehn des Niederschlags und Umkrystallisiren noch mehr Substanz gewonnen werden. Im reinen Zustand schmilzt der Körper bei 183° und stellt dann schön hellviolette, glänzende Blättchen dar. In Eisessig, Alkohol, heissem Wasser, Alkalien ist er leicht löslich; auch von concentrirter Salz- und Schwefelsäure wird er mit hellrother Farbe aufgenommen und daraus auf Wasserzusatz wieder unverändert ausgefällt.

Wird der Körper mit Oxydationsmitteln, selbst den schwächsten, behandelt, tritt schon in der Kälte Zersetzung ein unter Bildung von Chinon.

Es konnte leider mit diesem interessanten Körper nicht weiter gearbeitet werden, da die Ausbeute an reiner Substanz eine ausserordentlich geringe ist.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,2154 g. Substanz gaben 0,4894 g. Kohlensäure u. 0,0942 g. Wasser,
II. 0,2138 - - - 0,4881 - - - 0,1017 - -
III. 0,1699 - - - 18,7 cbcm Stickstoff bei 19° C und 749 mm Barometerstand.

Aus den Resultaten berechnet sich, dass der Körper auf 12 Atome Kohlenstoff 2 Atome Stickstoff enthält, derselbe also entstanden ist durch Wechselwirkung von 1 Mol. Chinon und 1 Mol. Nitroanilin. Da er nur entsteht, wenn gleichzeitig das Dinitroanilid gebildet wird, so kann auch der bei dieser Reaction auftretende Wasserstoff in Betracht gezogen werden; man kann sich dann den Körper entstanden denken durch Wechselwirkung von Hydrochinon und Nitroanilin, vielleicht unter Wasserabspaltung.

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix}C_6H_4 - H_2O$$

$$+ C_6H_4\begin{matrix}OH\ NO_2\\NH\end{matrix}C_6H_4$$

Die Resultate der Analysen stimmen annähernd für diese Formel.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C 62,60;	61,90;	62,26	–
H 4,35;	4,80;	5,28	—
N 12,17;	—	—	12,46.

Ein nach der angegebenen Formel zusammengesetzter Körper erklärt auch genügend die Beständigkeit, die sauern Eigenschaften und die leichte Bildung von Chinon bei der Oxydation.

Es wurde versucht, unter Zugrundlage dieser Formel, durch Behandeln von Hydrochinon und p-Nitroanilin mit wasserentziehenden Mitteln, zu dem Körper zu gelangen. In gleicher Hinsicht wurden Chinon und Nitroanilin behandelt, indess in beiden Fällen nur negative Resultate erzielt.

Auf eine weitere Untersuchung des Körpers muss vorläufig, bis eine leichtere Darstellungsmethode gefunden ist, verzichtet werden.

Aus Orthonitroanilin und Chinon wollte es mir anfangs nicht gelingen, ein der Paraverbindung entsprechendes Product zu erhalten. Erst bei Verarbeitung grösserer Mengen o-Nitroanilin gelang es, den gewünschten Körper, wenn auch in sehr geringer Menge, abzuscheiden. Das essigsaure Filtrat vom Chinonorthodinitroanilid wurde der fractionirten Fällung mit Wasser unterworfen. Es wurde zuerst harzige Substanz, dann braune bis gelbe, amorphe, saure Körper und schliesslich ein krystallinisches saures Product erhalten, welches, mit Wasser umkrystallisirt, rothe, stark glänzende Schüppchen bildete. Dieselben lösten sich leicht in Alkalien und zeigten den Schmelzpunkt 142—143°*).

V. Einwirkung von Ortho- und Paraamidophenol auf Chinon.

Die beiden isomeren Amidophenole geben mit Chinon sehr von einander abweichende Körper, indem Orthoamidophenol ein basisches Oxydationsproduct, die Paraverbindung ein saures Substitutionsproduct bildet.

1) Orthoamidophenol und Chinon.

Die oxydirenden Wirkungen der Chinone auf aromatische Basen wurden zuerst von Ph. Greiff[1]) erkannt. Er erhielt aus Chloranil und Dimethylanilin, Methyldiphenylamin oder Diphenylamin blaue Farbstoffe und beobachtete, dass auch Chinon dieselbe Wirkung äussere wie gechlorte Chinone.

*) Versuche mit p-Bromanilin und Chinon führten nur zu einem dem Dianilid entsprechenden, krystallinischen, violetten, unlöslichen, unschmelzbaren Substitutionsproduct.

1) Berliner Berichte 1879, p. 1610.

Wichelhaus[1]) untersuchte dann den aus Dimethylanilin und Chloranil erhaltenen Farbstoff weiter und fand für das Reductionsproduct desselben die Formel $C_{16}H_{20}N_2$. Weitere Untersuchungen über diese Farbbasen liegen nicht vor.

Bei der Einwirkung von Benzochinon auf Orthoamidophenol habe ich gefunden, dass letzteres unter Verlust von Wasserstoff eine ähnliche Farbbase bildet wie Dimethylanilin. Auch andere Oxydationsmittel wirken derartig auf o-Amidophenol ein. So erhielt G. Fischer[2]) durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Sublimation des entstandenen unlöslichen Körpers einen rothen Farbstoff, dem er die Formel $C_{24}H_{10}N_3O_4$ beilegte; die weitere Untersuchung wurde jedoch von Fischer wegen schlechter Ausbeute aufgegeben.

Schmitt und Bennewitz[3]) erhielten durch Oxydation mit Chlorkalk einen braunen, amorphen Körper, während Paraamidophenol ihnen Dichlorazophenol oder richtiger Chinonchlorimid[4]) gab.

Zur Darstellung des Oxydationsproductes des Orthoamidophenols mit Chinon wurden 30 Theile des ersteren mit 45 Theilen Chinon in heissen, concentrirten, alkoholischen Lösungen zusammengebracht. Die beim Erkalten sich ausscheidende krystallinische Masse wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen, und sobald letzterer nur noch gelblich gefärbt ablief, getrocknet. Das gereinigte Product stellt violette Nädelchen dar, welche bei 250° schmelzen, aber schon vor der Schmelztemperatur sublimiren; das Sublimationsproduct, kleine glänzende, rothe Nadeln, schmilzt ebenfalls bei 250°. In concentrirten wie verdünnten Säuren löst sich der Körper mit tief braunrother Farbe auf und fällt auf Ammoniakzusatz, oder auch durch viel Wasser, wieder unverändert aus. In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Benzol, Anilin schwer löslich.

---

1) Berliner Berichte 1881, p. 1952.
1) Journal f. prakt. Chemie, N. F. 19.
3) Journal f. prakt. Chemie, N. F. 8, 1.
4) Hirsch, Berliner Berichte 1878, p. 1980.

Aus der alkoholischen Mutterlauge der Base wurde durch Fällen mit Wasser zuerst ein schwarzbrauner, in Säuren unlöslicher Körper, dann braunes basisches, bei 170° schmelzendes Product, wahrscheinlich unreines, unzersetztes Amidophenol, erhalten. In Lösung blieb Hydrochinon. Die Ausbeute an Base schwankte zwischen 15 und 20 Gramm aus 30 Gramm Amidophenol.

Chloranil, Toluchinon, Thymochinon liefern mit o-Amidophenol dasselbe Product wie Benzochinon. α- und β-Naphtochinon dagegen geben saure krystallinische, bei 201° resp. 222° schmelzende Körper.

Um die Base ganz rein zu erhalten, wurde das gut ausgewaschene Reactionsproduct mit Alkohol umkrystallisirt und daraus, wenn auch in geringer Menge, in glänzenden, violetten Blättchen erhalten. Die Analysen dieses Productes ergaben folgende Resultate:

I. 0,1968 g. Substanz gaben 0,4866 g. Kohlensäure und 0,0765 g. Wasser,

II. 0,1773 g. Substanz gaben 0,4403 g. Kohlensäure und 0,0674 g. Wasser,

III. 0,2126 g. Substanz gaben 22,8 cbcm Stickstoff bei 10,5° C u. 756 mm Barometerstand,

IV. 0,1917 g. Substanz gaben 21 cbcm Stickstoff bei 11° C u. 752 mm Barometerstand,

Die gefundenen Werthe lassen es unentschieden, ob der Base die Formel

$$C_{12}H_8N_2O_2,$$

oder

$$C_{12}H_9N_2O_2$$

zukomme; die letztere Formel, für die die Analysen am besten stimmen, müsste dann verdoppelt werden.

Berechnet für die 2. Formel:	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C 67,60;	67,43;	67,75;	—	—
H 4,22;	4,31;	4,22;	—	—
N 13,14;	—	—	12,74;	12,92

Die erste Formel $C_{12}H_8N_2O_2$ verlangt:

C 67,92; H 3,77; N 13,20.

Die Bildung der Base kann nach Formel I. durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_4OHNH_2 = 3\,C_6H_4(OH)_2 + C_{12}H_8N_2O_2.$$

Salze der Base.

Die Salze der Base sind leicht darstellbar; sie zeichnen sich durch grünlichen Reflex aus, sind in Alkohol leicht, in Wasser schwer, mit brauner Farbe löslich und lassen sich aus diesen stark angesäuerten Lösungen theilweise gut krystallisirt erhalten. Durch Zusatz von viel Wasser zu den sauren Lösungen wird ein Theil der Base ausgefällt. Am leichtesten zersetzlich ist das Acetat.

Das Chlorhydrat wurde rein erhalten durch Kochen der Base mit mässig verdünnter Salzsäure und Umkrystallisation des erhaltenen Productes mit derselben. Nach kurzem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser wurde das Salz über Kali getrocknet. Es stellt cantharidengrüne, verzweigte Nadeln dar, deren Chlorgehalt bestimmt wurde, nach Abscheidung der Base durch Ammoniak, durch Fällen mit Silbernitrat.

0,4212 g. Salz gaben 0,2498 g. Chlorsilber = 15,08 % HCl.

$C_{12}H_9N_2O_2HCl$ verlangt 14,58 % HCl.

Um das Platindoppelsalz der Base darzustellen, wurde die heisse, concentrirte, salzsaure Lösung derselben mit Platinchloridlösung im Überschuss versetzt. Beim Erkalten schieden sich breite, braunrothe Nadeln des Doppelsalzes ab. Zu den Analysen wurde theils direct erhaltene, theils umkrystallisirte, über Kali oderbei 100 und 125° getrocknete Substanz verschiedener Bereitungen verwandt.

I. 0,1589 g. Salz gaben 0,0337 g. Platin = 21,21 %;
II. 0,1986 g. Salz gaben 0,0421 g. Platin = 21,20 „
III. Substanz bei 100° getrocknet:
0,1466 g. Salz gaben 0,0302 g. Platin = 21,63 „
IV. Substanz bei 125° getrocknet:
0,1039 g. Salz gaben 0,0226 g. Platin = 21,75 „

V. Substanz bei 125° getrocknet:
0,1761 g. Salz gaben 0,0382 g. Platin = 21,69 %.

Der zu Grund gelegten Formel $C_{12}H_9N_2O_2$ für die Base würde die Formel $(C_{12}H_9N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ für das Platinsalz entsprechen. Dieselbe verlangt aber 23,29 % Platin, also ca. 1,5 % mehr als gefunden wurde.

Eine Chlorbestimmung des Platinsalzes — durch Glühen mit Kalk ausgeführt — ergab dagegen ein für die angegebene Formel günstiges Resultat.

0,1649 g. Salz gaben 0,1670 g. Chlorsilber
= 25,05 % Chlor.

Berechnet 25,41 % für $(C_{12}H_9N_2O_2 . HCl)_2 PtCl_4$.

Auch eine Elementaranalyse ergab dieser Formel annähernd entsprechende Werthe.

0,1293 g. Substanz gaben 0,1620 g. Kohlensäure und 0,0395 g. Wasser,
= 34,17 % C, 3,39 % H.

Berechnet: 34,51 % C, 2,39 % H.

Trotz der abweichenden Resultate der Platinbestimmungen muss die aus der Kohlenstoff- und Chlorbestimmung sich ergebende Formel $(C_{12}H_9N_2O_2 . HCl)_2 PtCl_4$ beibehalten werden.

Das Chlorhydrat bildet auch mit Quecksilberchlorid und Zinkchlorid braune, krystallinische Doppelsalze; ebenso entsteht mit Zinntetrachlorid ein grünes, krystallinisches Product. Beim Kochen des Chlorhydrats mit Zinnchlorürlösung tritt sofort Entfärbung ein unter Bildung eines farblosen, sehr unbeständigen Zinndoppelsalzes; die nach Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung oxydirt sich rasch an der Luft. Wird diese Lösung gleich nach Trennung vom Schwefelzinn mit Ammoniak versetzt und mit Äther ausgezogen, so hinterbleibt nach Abdestilliren des Äthers eine fast farblose, krystallinische Base, welche jedoch äusserst schnell in die rothe, bei 250° schmelzende Base übergeht.

Das Jodhydrat entsteht leicht beim Kochen der Base mit verdünnter Jodwasserstoffsäure. Es stellt ein grünes krystallinisches Pulver dar, wurde indess auch in braunen Nadeln erhalten.

Das Sulfat wurde durch Lösen der Base in kochender, verdünnter Schwefelsäure erhalten und stellt, nach Umkrystallisation aus mit Schwefelsäure versetztem verdünntem Alkohol, ein grünes, krystallinisches Pulver dar. Da es leicht durch Wasser zerlegt wird, musste es für die Analyse mit schwach angesäuertem Wasser ausgewaschen werden. Dem entsprechend wurde ein geringes Schwefelsäure-Plus erhalten. Die Bestimmung der Schwefelsäure wurde ausgeführt durch Versetzen der salzsauren Lösung des Sulfates mit Ammoniak und Fällen des basefreien Filtrates mit Chlorbaryum.

0,4713 g. Salz gaben 0,3606 g. Baryumsulfat
= 32,21% H_2SO_4.

Die Formel $C_{12}H_9N_2O_2 . H_2SO_4$ verlangt 31,51% H_2SO_4.

Mit verdünnter Salpetersäure behandelt, bildet die Base kein Nitrat, sondern geht in ein rothes, unlösliches Oxydationsproduct über.

Es wurden noch dargestellt das oxalsaure nnd pikrinsaure Salz. Ersteres wurde beim Kochen alkoholischer Lösungen der Oxalsäure mit der Base in grünen Nadeln erhalten; es ist in Alkohol sehr leicht löslich.

Das Pikrat entsteht beim Versetzen der heissen, essigsauren Lösung der Base mit Pikrinsäurelösung; es bildet stahlblaue, grün reflectirende Nadeln, welche bei 235—236° unter heftiger Zersetzung schmelzen.

Acetyl- und Benzoylverbindung der Base.

Sehr leicht lässt sich die Base acetyliren. Wird dieselbe mit wenig Eisessig und Essigsäureanhydrid, oder besser direct mit einem Überschuss Essigsäureanhydrid, kurze Zeit gekocht, tritt braune Lösung ein, welche bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisation aus Eisessig wird aus dem Reactionsproduct die Acetylverbindung in gelben, schwach bräunlichen Nadeln oder Blättchen erhalten, welche bei 285° schmelzen. Aus der Mutterlauge wird auf Wasserzusatz noch krystallinische, schmutzig gelbe Substanz gefällt, welche durch Umkrystallisation

aus Benzol braune glänzende Nadeln liefert, welche bei 275° schmelzen. Die Acetylverbindung ist in Wasser und Alkohol schwer, in heissem Eisessig und Benzol leichter löslich. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1906 g. Substanz gaben 0,4566 g. Kohlensäure und 0,0761 g. Wasser,

II. 0,1528 g. zweimal umkrystallisirter Substanz gaben 0,3690 g. Kohlensäure und 0,0624 Wasser,

III. 0,2449 g. Substanz gaben 23 cbcm Stickstoff bei 8° C u. 736 mm Barometerstand.

Die Resultate der Analysen führen zu der Formel

$C_{12} H_8 N_2 O_2 . CH_3 CO.$

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C 65,88;	65,33;	65,86	—
H 4,31;	4,44;	4,53	—
N 10,98;	—	—	10,98.

Es ist also ein Acetylrest an Stelle eines Atomes Wasserstoff getreten.

Um die Benzoylverbindung der Base darzustellen wurde letztere mit einem Überschuss Benzoesäureanhydrid im Ölbad zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Die Masse wurde flüssig, aber bald wieder fest. Das Reactionsproduct wurde mit Alkohol gut ausgewaschen, der ungelöst gebliebene, gelbliche Rückstand aus Eisessig krystallisirt. Die reine Benzoylverbindung stellt ein krystallinisches, gelbes Pulver dar, welches gegen Lösungsmittel sich wie die Acetylverbindung verhält; es schmilzt bei 264,5°.

Die Analyse ergab ein für die Formel

$C_{12} H_8 N_2 O_2 . C_6 H_5 CO$

stimmendes Resultat.

0,2069 g. Substanz gaben 0,5444 g. Kohlensäure und 0,0837 g Wasser

= 71,76 % C; 4,49 % H

Berechnet: 71,92 „ „ 4,10 „ „

Es ist also an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff der Benzoylrest getreten.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Acetyl- und Benzoylverbindung gegen Alkalien. Wässrige Alkalien wirken, selbst bei längerem Kochen, sehr langsam ein und zwar unter Ammoniakentbindung. Verdünntes alkoholisches Kali löst die Verbindungen in der Kälte langsam, sehr leicht aber beim Erwärmen mit violettbrauner Farbe auf. Wird nur schwach erwärmt, dass eben Lösung eintritt, dann fällt Salzsäure aus dem Filtrat die unveränderte Acetyl- und Benzoylverbindung aus. Werden jedoch die alkalischen Lösungen einige Zeit gekocht, so findet Ammoniakentwicklung statt, und Salzsäure fällt aus dem Filtrat nichts aus. Auf Wasserzusatz werden dann braune, basische Körper niedergeschlagen. Es kommen also der Acetyl- und Benzoylverbindung schwach saure Eigenschaften zu.

Benzoylchlorid wirkt auf die freie Base, wie auf deren essigsaure Lösung, sehr stark ein, und scheint eine weitergehende Zersetzung stattzufinden, indem nur wenig krystallinisches Product vom Schmelzpunkt 250° erhalten wurde.

Verhalten der Acetylverbindung gegen Oxydationsmittel.

Wird zu heisser Eisessiglösung der Acetylverbindung feste Chromsäure gegeben, findet sehr heftige Einwirkung statt, und auf Wasserzusatz wird nichts ausgefällt. Wird jedoch die Eisessiglösung mit ziemlich concentrirter, wässriger Chromsäurelösung gekocht, fällt auf Wasserzusatz ein gelber Körper aus, der aus verdünnter Essigsäure in goldgelben, kleinen Nadeln krystallisirt. Obwohl diese Substanz sehr rein und einheitlich aussah, zeigten doch Schmelzpunkt wie Analyse, dass nur eine verunreinigte Acetylverbindung vorlag. Während die Acetylverbindung bei 285° glatt schmilzt, zeigte das Oxydationsproduct einen um einige Grade niederern Schmelzpunkt. Die Analyse ergab dem entsprechende Resultate.

I. 0,2086 g. Substanz gaben 0,4992 g. Kohlensäure u. 0,0800 g. Wasser,
II. 0,1660 g. Substanz gaben 16,8 cbcm Stickstoff bei 10° C u. 735 mm Barometerstand,

= 65,26 % C; 4,26 % H; 11,71 % N.

Die Acetylverbindung verlangt:

65,88% C; 4,31% H; 10,98% N;

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass nur eine etwas durch die versuchte Oxydation verunreinigte Acetylverbindung vorliegt.

Da Chromsäure zu keinen Resultaten führte, indem entweder die Oxydation zu weit geht oder nur theilweise erfolgt, wurde Salpetersäure als Oxydationsmittel benutzt. Indess muss auch hier vorsichtig verfahren werden, indem sonst ebenfalls die Oxydation zu weit geht. Nach verschiedenen resultatlos gebliebenen Versuchen wurde nach folgender Methode ein gut charakterisirter Körper erzielt. Reine, umkrystallisirte Acetylverbindung wurde in kleinen Portionen in heissem Eisessig suspendirt, einige Tropfen Salpetersäure sp. Gew. 1,4 zugesetzt und kurze Zeit, bis zur eben eingetretenen Lösung, gekocht; sowie die Flüssigkeit vom tiefen Dunkelbraun in ein helleres Braun übergegangen war, war auch die Reaction beendet. Nach einigen Minuten, manchmal nach kaum eingetretener Lösung, schied sich dann das Reactionsproduct in prachtvoll goldgelben, glänzenden Blättchen ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, durch Waschen mit Eisessig von überschüssiger Salpetersäure befreit und schliesslich mit Eisessig umkrystallisirt. Das so gereinigte Product stellt goldgelbe, glänzende Nadeln dar, welche bei 275—280° schmelzen, aber schon bei 265° anfangen sich zu schwärzen, so dass der eigentliche Schmelzpunkt schwer zu beobachten ist. Die Substanz ist vor der Acetylverbindung durch leichtere Löslichkeit, besonders in Eisessig, ausgezeichnet. Die Analysen der aus Eisessig umkrystallisirten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,3375 g. Substanz gaben 0,7066 g. Kohlensäure und 0,1061 g. Wasser,

II. 0,2135 g. Substanz gaben 0,4469 g. Kohlensäure und 0,0669 g. Wasser,

III. 0,2008 g. Substanz gaben 21,4 cbcm Stickstoff bei 16° C u. 751 mm Barometerstand,

Nach den Resultaten dieser Analysen berechnet sich die Formel $C_{24}H_{15}N_5O_8$.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	57,48;	57,09;	57,08	—
H	2,99;	3,49;	3,48	—
N	13,97;	—	—	13,99.

Die Bildung dieser Substanz ist bei Annahme der Formel $C_{24}H_{18}N_4O_4$ für die Base leicht zu erklären. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Acetylverbindung

$$(C_{12}H_8N_2O_2)_2(CH_3CO)_2$$

wird ein Atom Wasserstoff durch den Rest NO_2 im Benzolkern ersetzt, unter gleichzeitiger Abspaltung der beiden Acetylreste, welche zu Oxalsäure oxydirt werden, und Eintritt von 2 Atomen Sauerstoff. Der dadurch bedingte chinonartige Charakter des Körpers steht mit dessen Eigenschaften nicht im Widerspruch. Es sollen weitere Versuche angestellt werden, durch vorsichtige Oxydation den dieser Substanz zugrundliegenden, chinonartigen Körper, ohne eine Nitrogruppe einzuführen, darzustellen*).

Der Nitrokörper $C_{24}H_{15}N_5O_8$ lässt sich leicht mit Zinn und Salzsäure reduciren. Es entsteht ein weisses körniges Zinndoppelsalz einer farblosen, krystallisirenden Base. In Alkalien löst sich das Oxydationsproduct schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, mit eigenthümlich violettbrauner Farbe auf. Aus der wässrigen alkalischen Lösung wird auf Alkoholzusatz ein in kleinen, gelbrothen Nädelchen krystallisirendes Kaliumsalz abgeschieden. Wird die mit sehr verdünntem alkoholischem Kali beim Kochen erzielte Lösung des Oxydationsproductes mit Wasser und wenig Salzsäure versetzt, scheidet sich nach kurzer Zeit eine krystallinische Substanz ab, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende rothbraune Blättchen bildet. Durch leichte

*) Es erscheint dies möglich, da bei der Einwirkung von Salpetersäure auf verdünnte Lösung der Acetylverbindung in Eisessig ein in rothen Nadeln krystallisirender Körper der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_4O_6$ erhalten wurde.

Löslichkeit in Alkohol ist dieser Körper besonders ausgezeichnet.

Ich hoffe durch das weitere Studium dieser am besten charakterisirten Derivate der Base eine Aufklärung über die Constitution der letztern, welche im Augenblick noch nicht möglich ist, geben zu können. —

Um zu untersuchen, ob die Benzoylverbindung sich bei der Oxydation wie die Acetylverbindung verhalte, wurde dieselbe unter denselben Bedingungen mit concentrirter Salpetersäure behandelt. Die aus der Eisessiglösung krystallisirende Substanz sah indess nicht von der Benzoylverbindung verschieden aus und zeigte auch denselben Schmelzpunkt — 264° — wie diese. Um die völlige Identität der Substanz mit der Benzoylverbindung darzuthun, wurde sie analysirt.

I. 0,1550 g. Substanz gaben 0,4050 g. Kohlensäure und 0,0610 g. Wasser,

= 71,26% C; 4,37% H.

Berechnet: 71,92 „ „ 4,10 „ „

Einwirkung von Natriumnitrit auf die Base.

Mit Natriumnitrit gibt die Base eine gut krystallisirende Verbindung. Zur Darstellung derselben wurde die Base in einem Überschuss verdünnter Salzsäure gelöst und die kalt gehaltene Lösung in kleinen Portionen mit einer schwach angesäuerten Lösung von Natriumnitrit versetzt. Die tiefbraune Farbe der Lösung des Chlorhydrates verschwand allmählich und ging in Hellbraun über, während ein krystallinischer, braunrother Niederschlag sich abschied. Derselbe wurde gut ausgewaschen und mit Eisessig zweimal umkrystallisirt. So gereinigt stellt der Körper kleine, rothe Nadeln dar, welche bei 290° noch nicht schmelzen. In kochenden wässrigen wie alkoholischen Alkalien ist er unter Zersetzung löslich. Die Eisessiglösung liefert beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure eine Abscheidung gelber Nadeln, welche sich bei 260° ohne zu schmelzen zersetzen.

Die Analysen des zweimal aus Eisessig krystallisirten, mit Natriumnitrit erhaltenen Reactionsproductes ergaben folgende Resultate:

I. 0,2552 g. Substanz gaben 0,5626 g. Kohlensäure und 0,0545 g. Wasser,

II. 0,4178 g. Substanz gaben 0,9211 g. Kohlensäure und 0,0878 g. Wasser,

III. 0,1890 g. Substanz gaben 28,6 cbcm Stickstoff bei 9,5° C u. 750 mm Barometerstand.

Aus den Resultaten der Analysen berechnet sich die Formel

$$C_{12}H_5N_2O_2.NO.$$

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	60,25;	60,12;	60,12;	—
H	2,09;	2,37;	2,33;	—
N	17,57;	—	—	17,91

An Stelle von 4 Atomen Wasserstoff der Base sind also 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Sauerstoff getreten. Die gleichzeitige Nitration und Wasserstoffentziehung lässt sich durch folgende Formel veranschaulichen:

$$C_{12}H_9N_2O_2 + 4\,HNO_2 = C_{12}H_5N_2O_2.NO + 4\,H_2O + 3\,NO.$$

Einwirkung von Alkalien auf die Base.

Von verdünnten Alkalien wird die Base in der Kälte nicht angegriffen; beim Erwärmen aber tritt Lösung ein, mit wässrigen Alkalien sehr langsam, mit alkoholischen schnell. In beiden Fällen wird Ammoniak frei. Werden die braunrothen Lösungen mit Äther ausgezogen und der Äther abdestillirt, hinterbleiben weissliche, bei 173° schmelzende Blättchen von o-Amidophenol. Mit Chinon geben diese Blättchen wieder die bei 250° schmelzende Base.

Wird die vom Amidophenol und Äther befreite alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert, so wird ein brauner flockiger Niederschlag erhalten, während ein zweiter saurer Körper in Lösung bleibt und mit Äther ausgezogen werden kann. Der

Ätherauszug liess bei allen Versuchen stets ausserordentlich geringe Mengen eines röthlich braunen, krystallinischen Körpers zurück, welcher der Sublimation unterworfen kleine, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 205—215° lieferte.

Etwas andere Beobachtungen wurden gemacht beim Kochen der Base mit Barytwasser. Dasselbe wirkt sehr langsam auf die Base ein. Aus dem Filtrat schied sich ein krystallinischer, basischer Körper ab, welcher durch Lösen in Essigsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt, in kleinen braunrothen Nädelchen erhalten wurde, die bei 290° noch nicht schmelzen. Neben dieser, nur in geringer Menge sich bildenden Base wurden auch o-Amidophenol vom Schmelzpunkt 170°, und braune, in Alkalien lösliche Körper erhalten.

Mit der Bildung des Amidophenols muss die Einwirkung der Alkalien auf die Base als abgeschlossen betrachtet werden, indem die weiteren Zersetzungsproducte des Amidophenols die Untersuchung zu sehr erschweren. —

Um nähere Einsicht in die Constitution der Base zu gewinnen, wurden Derivate des o-Amidophenols mit Chinon behandelt. Es wurden o-Amidophenolmethyläther $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\NH^2\end{matrix}$ und o-Acetylamidophenol $C_6H_4\begin{matrix}OH\\NH.CH_3CO\end{matrix}$ in die Untersuchung gezogen.

Einwirkung von o-Amidophenolmethyläther auf Chinon.

Zu heisser, concentrirter, alkoholischer Chinonlösung wurde o-Amidoanisol — aus o-Nitroanisol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten — gegeben und erkalten gelassen. Der entstandene krystallinische Niederschlag zeigte keine basischen Eigenschaften und konnte aus Eisessig sowie aus Benzol umkrystallisirt werden. Der Körper stellt dann rothviolette Nadeln dar, welche bei 230° schmelzen. Da er weder saure noch basische Eigenschaften hat, so scheint ein einfaches Substitutionsproduct

des Chinons vorzuliegen. Die Analyse ergab, dem entsprechend, für die Formel

$$C_6H_2(C_6H_4OCH_3 . NH)_2O_2$$

stimmende Zahlen.

I. 0,2006 g. Substanz gaben 0,4986 g. Kohlensäure und 0,0962 g. Wasser,

II. 0,2341 g. Substanz gaben 15,9 cbcm Stickstoff bei 9° C und 737 mm Barometerstand,

= 67,78% C; 5,32% H; 7,92% N.

Berechnet: 68,57 „ „ 5,14 „ „ 8,00 „ „

Wie bei der Bildung des Dianilids, so kann man auch den Vorgang bei der Bildung des Chinondiamidoanisols durch folgende Gleichung ausdrücken.

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OCH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_2\left(C_6H_4\begin{matrix}NH\\OCH_3\end{matrix}\right)_2O_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2.$$

Das Hydrochinon konnte aus der Mutterlauge leicht gewonnen werden. In concentrirter Schwefelsäure ist das Chinondiamidoanisol mit prachtvoll blauer Farbe löslich.

Darstellung des Acetyl-o-Amidophenols und Einwirkung desselben auf Chinon.

Morse[1]) erhielt bei der Reduction von o-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig an Stelle des erwarteten o-Amidophenols die Monoacetylverbindung desselben und erwähnt in einer kurzen Notiz über diesen Gegenstand, dass die Eigenschaften seiner Acetylverbindung dieselbe mit dem, von Ladenburg[2]) zuerst aus Äthenylamidophenol erhaltenen, Acetylamidophenol identisch erscheinen lassen, Da nach Morse die Bildung der Acetylverbindung sehr leicht verlaufen soll, so versuchte ich dieselbe nach dessen Methode darzustellen.

10 g. o-Nitrophenol wurden mit der berechneten Menge Zinn und einem Überschuss Eisessig reducirt. Die Reduction verläuft

---

3) Berliner Berichte 1878, p. 232.

2) „ „ 1876, p. 1524.

sehr schnell und glatt, das Reductionsproduct ist aber nicht, wie Morse angibt, Acetylamidophenol, sondern reines o-Amidophenol, welches auf verschiedene Weise aus dem Reactionsproduct abgeschieden werden konnte.

So entsteht aus letzterem durch Fällen mit Wasser ein weisser, zinnhaltiger Niederschlag, der durch Auskochen mit Alkohol die charakteristischen, bei 170° schmelzenden Blättchen des Amidophenols liefert. Ebenso gibt das Reactionsproduct mit Ammoniak eine Fällung, und dem Filtrat wird durch Äther nur Amidophenol entzogen. Hätte sich Acetylamidophenol gebildet, so wäre es leicht erkannt worden, indem es sehr gut krystallisirt und beständiger als Amidophenol ist, auch durch Ammoniak nicht zerlegt wird. Wenn der Körper nach der Methode von Morse entstände, dann müsste er auch direct aus Eisessig und Amidophenol beim längern Kochen entstehn. Bei Versuchen, die ich in dieser Richtung ausführte, habe ich indessen nur essigsaures Amidophenol vom Schmelzpunkt 150° erhalten; bei längerm Kochen findet allerdings endlich Zersetzung statt, indem aber nicht Acetylamidophenol entsteht, sondern ein rother basischer Körper, der auf Wasserzusatz aus der essigsauren Lösung ausgefällt wird. Das Chlorhydrat dieser neuen Base bildet schöne blaue Nädelchen. Seine Lösungen zeigen starken Dichroismus. Die Untersuchung dieses Körpers behalte ich mir für spätere Arbeiten vor.

Da o-Acetylamidophenol nach der Methode von Morse nicht zu erhalten war, wurde versucht, es aus der Äthenylverbindung des Amidophenols nach den Angaben Ladenburgs zu bereiten. Nach denselben wird o-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und aus dem entstandenen, gereinigten Äthenylamidophenol durch Behandeln mit Schwefelsäure das Acetylamidophenol gewonnen. Diese umständliche Darstellungsmethode des Acetylamidophenols ist indess nicht nöthig, indem es mir gelungen ist, dasselbe direct aus o-Amidophenol und Essigsäureanhydrid darzustellen. Werden die beiden letzteren zusammengebracht, findet schon in der

Kälte Reaction statt unter sehr fühlbarer Wärmeentwicklung; beim Kochen des Gemisches tritt bald Lösung ein. Sobald dies geschehn war, wurde mit Eisessig verdünnt und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde mit verdünntem Alkohol umkrystallisirt, und braune Blättchen, welche bei 205° schmolzen, erhalten. Dieselben wurden durch Kochen mit Wasser und Thierkohle gereinigt und aus dem Filtrat das Acetylamidophenol in weissen, bei 203° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Eigenschaften des Körpers stimmen mit denen des aus Äthenylamidophenol erhaltenen Acetylamidophenols überein, für welches Ladenburg den Schmelzpunkt zu 201° angibt.

Das reine o-Acetylamidophenol wurde mit überschüssigem Chinon in alkoholischer und essigsaurer Lösung zusammengebracht. Es fand keine Reaction statt, und aus der alkoholischen Lösung wurde nichts ausgeschieden; aus der essigsauren Lösung schieden sich schwach gefärbte Blättchen des Acetylamidophenols vom Schmelzpunkt 201° ab. Es wurde ein zweiter Versuch mit einem Gemisch von Acetylamidophenol und Amidophenol in berechneten Mengen vorgenommen. 1 g. Acetylverbindung wurde mit 0,6 g. Amidophenol und 2,5 g. Chinon in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Es zeigte sich, dass nur Amidophenol zu der bei 250° schmelzenden Base oxydirt worden war, während das nicht zur Oxydation verwandte Chinon mit dem gebildeten Hydrochinon Chinhydron bildete.

Während also der Äther des o-Amidophenols ein Substitutionsproduct bildet, reagirt Acetylamidophenol gar nicht mit Chinon. Die Substitutionsproducte der Chinone, die Chinonamine, scheinen sich nur durch Substitution von 1 Atom Wasserstoff im Rest NH_2, aber nicht im Rest NH, bilden zu können.

2) Einwirkung von Paraamidophenol auf Chinon.

Werden Paraamidophenol und Chinon in alkoholischen Lösungen zusammengebracht, entsteht kein Niederschlag; erst auf Säurezusatz wird ein brauner Körper flockig ausgefällt. Es

war demnach angezeigt, das Paraamidophenol in saurer Lösung oder direct das Chlorhydrat anzuwenden.

Heisse wässrige Lösungen von Chinon und salzsaurem p-Amidophenol wurden zusammengegeben, und nach dem Erkalten der entstandene blaugraue, krystallinische Niederschlag mit heissem Alkohol, in welchem er schwer löslich ist, behandelt. Hydrochinon und sonstige Nebenproducte werden vom Alkohol aufgenommen, während das Reactionsproduct in röthlich metallglänzenden, feinen Blättchen zurückbleibt.

Zur weiteren Reinigung wurde dasselbe in Alkohol suspendirt, durch Natronlauge unter schwachem Erwärmen in Lösung gebracht, und die warme, filtrirte Lösung mit Essigsäure angesäuert. Es schieden sich direct violettbraune, glänzende, dem Chinondianilid sehr ähnliche Blättchen ab. Der Körper ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, unlöslich in verdünnten Säuren, aber leicht löslich in wässrigen oder alkoholischen Alkalien. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit schön blauer Farbe aufgenommen; er schmilzt noch nicht bei 290°.

Die Analysen der durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Essigsäure gereinigten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2352 g. Substanz gaben 0,5661 g. Kohlensäure und 0,1044 g. Wasser,

III. 0,2856 g. Substanz gaben 0,6969 g. Kohlensäure und 0,1296 g. Wasser,

III. 0,3025 g. Substanz gaben 20,8 cbcm Stickstoff bei 9° C und 752,5 mm Barometerstand,

IV. 0,2209 g. Substanz gaben 15,9 cbcm Stickstoff bei 10° C und 757,5 mm Barometerstand.

Da die Substanz nur schwer rein darzustellen ist, so stimmen die Resultate der Analysen nur annähernd für ein dem Dianilid entsprechend zusammengesetztes Substitutionsproduct.

Berechnet für $C_6H_2(NHC_6H_4OH)_2O_2$	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C 67,08;	65,64;	66,54;	—	—
H 4,34;	4,93;	5,04;	—	—
N 8,69;	—	—	8,18;	8,59.

Der Körper kann als Chinondioxyanilid bezeichnet werden; analog der Bildung des Dianilids entsteht er neben Hydrochinon nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_6H_4OH\,NH_2.HCl = C_6H_2(NH\,C_6H_4OH)_2O_2 + 2\,C_6H_4(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Schlusswort.

Die aus der Wechselwirkung des Chinons mit Ammoniak, Anilin, Nitroanilinen und Amidophenolen entstehenden, unter einander so verschiedenen Körper liefern ein anschauliches Bild von der grossen Reactionsfähigkeit der Chinone und fordern zu immer weitern Untersuchungen dieser interessanten Körperklasse auf.

Ich habe die Absicht, die Arbeit fortzusetzen, besonders die oxydirenden Wirkungen der Chinone auf o-Amidophenol weiter zu untersuchen, und auch o-Amidosalicylsäure und andere Derivate, welche die OH- und NH_2-Gruppe in der Orthostellung zu einander enthalten, in die Untersuchung zu ziehen.

Anschliessend an das, was ich eingangs dieser Blätter über die Resultate der Untersuchungen mitgetheilt habe, wäre noch einiges über die Constitution der aus o-Amidophenol erhaltenen Base, so weit dies aus den gewonnenen Resultaten möglich ist, anzuführen.

Die Analysen des Chlorhydrats, des Sulfats, der Acetyl- und Benzoylverbindung der Base, welche auf je 12 At. Kohlenstoff 1 Mol. HCl, 1 Mol. H_2SO_4, einen Rest CH_3CO oder C_6H_5CO enthalten, beweisen, dass 2 Molekel Amidophenol in Reaction getreten sind. Es handelt sich nun darum, wie viel Wasserstoffatome durch die Oxydation eliminirt werden. Nach den Resultaten der Analysen können die Formeln $C_{12}H_8N_2O_2$ und $C_{12}H_9N_2O_2$ für die Base aufgestellt werden. Da letztere Formel verdoppelt werden müsste, so hat die erstere grössere Einfachheit für sich. Wenn indess die complicirten Formeln, die grossen

Molekeln der Oxydationsproducte des Anilins und anderer aromatischer Basen in Betracht gezogen werden, darf eine Formel $C_{24}H_{18}N_4O_4$ nicht anstossen. Da die Analysen der Base und der Derivate für die letztere Formel gut stimmende Resultate gaben, so habe ich dieselbe vorläufig der Formel $C_{12}H_8N_2O_2$, für welche ich anfangs dieser Mittheilungen über die Base eine Bildungsgleichung gegeben habe, vorgezogen. Die Frage, welche Wasserstoffatome dem Amidophenol bei der Oxydation entzogen werden, wird zum Theil gelöst durch das Verhalten des Methyläthers und der Acetylverbindung des Amidophenols. Da diese Derivate des Amidophenols mit Chinon weder die Base, noch einen ähnlichen Körper bilden, so muss bei Oxydation des o-Amidophenols selbst eine Condensation zwischen dem NH_2- und dem OH-Rest stattfinden, bedingt durch die benachbarte Stellung derselben.

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} - 2H = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}$$

Diese Annahme findet auch darin eine Bestätigung, dass Paramidophenol sich ganz anders verhält, als die Orthoverbindung.

Bei der Bildung eines dem Chinonimid isomeren Körpers $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}$ bleibt die Oxydation indess nicht stehn, es tritt weitere Wasserstoffabspaltung ein unter Zusammentritt mehrerer Benzolkerne. Es ist wahrscheinlich, dass hier ein Theil des an Stickstoff gebundenen Wasserstoffs eliminirt wird, wenigstens kommen den Stickstoffatomen in der Base verschiedene Functionen zu. Es folgert dies aus der Bildung von Amidophenol neben Ammoniak und einem stickstofffreien Körper beim Behandeln der Base mit Alkalien.

Es dürfte verfrüht sein, weiter auf die Constitution der Base einzugehn. Ich hoffe aber bald in der Lage zu sein, durch die Fortsetzung der Untersuchungen Näheres über die Zusammensetzung dieses interessanten Körpers mittheilen zu können.

Vorstehende Arbeit wurde in den letzten Semestern im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Th. Zincke,

bin ich für seine freundliche Unterstützung zum grössten Danke verpflichtet.

Universitäts-Buchdruckerei. (R. Friedrich).